

## 8.2 Verzwillingung

Eine Vielzahl der über chemischen Transport hergestellten  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Kristalle schien den polarisationsmikroskopischen Betrachtungen nach aus zwei Domänen zu bestehen. Drei dieser Kristalle wurden ausgewählt und jeweils am Einkristalldiffraktometer XCalibur mit Flächendetektor röntgenographisch untersucht, um die Orientierungsbeziehung der Domänen in Form einer Transformationsmatrix bestimmen zu können. Alle drei Kristalle besitzen die gleiche Transformationsmatrix, die gemittelt wie folgt aufgestellt werden kann:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 \\ \vec{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.00 & 0.21 & 0.00 \\ 0.00 & 1.00 & 0.00 \\ 0.00 & -0.04 & -1.00 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \\ \vec{c}_1 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

Dies ist im Rahmen der angegebenen Genauigkeit exakt die Transformationsmatrix, die das Einwirken einer zu  $\vec{b}$  parallelen 2-zähligen Drechachse auf die Metrik eines  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Mischkristalls beschreibt. Diese wurde dazu verallgemeinernd mit den genäherten Werten  $a = 4,7$ ;  $b = 5,8$ ;  $c = 4,9$ ;  $\alpha = 91,5^\circ$ ;  $\beta = 92,5^\circ$  und  $\gamma = 82,5^\circ$  beschrieben. Es handelt sich also um Domänen eines Rotationszwillings, die mit einer 2-zähligen Achse um  $[010]$  zur Deckung gebracht werden. Ein verzwillingter Kristall wurde für TEM-Untersuchungen präpariert. Er weist tatsächlich nur zwei Domänen auf und ein Beugungsbild eines Kristallausschnittes über beide Domänen ist in Abbildung 8.11 entlang  $[001]$  bzw.  $[00\bar{1}]$  dargestellt, wobei angemerkt sei, dass nach der Transformationsgleichung 8.1 die  $[00\pm 1]$ -Richtung beider Zwillingsdomänen nicht exakt kollinear verläuft. Die kristallographische Beziehung der beiden Domänen steht in Einklang mit der oben gezeigten Transformationsmatrix und

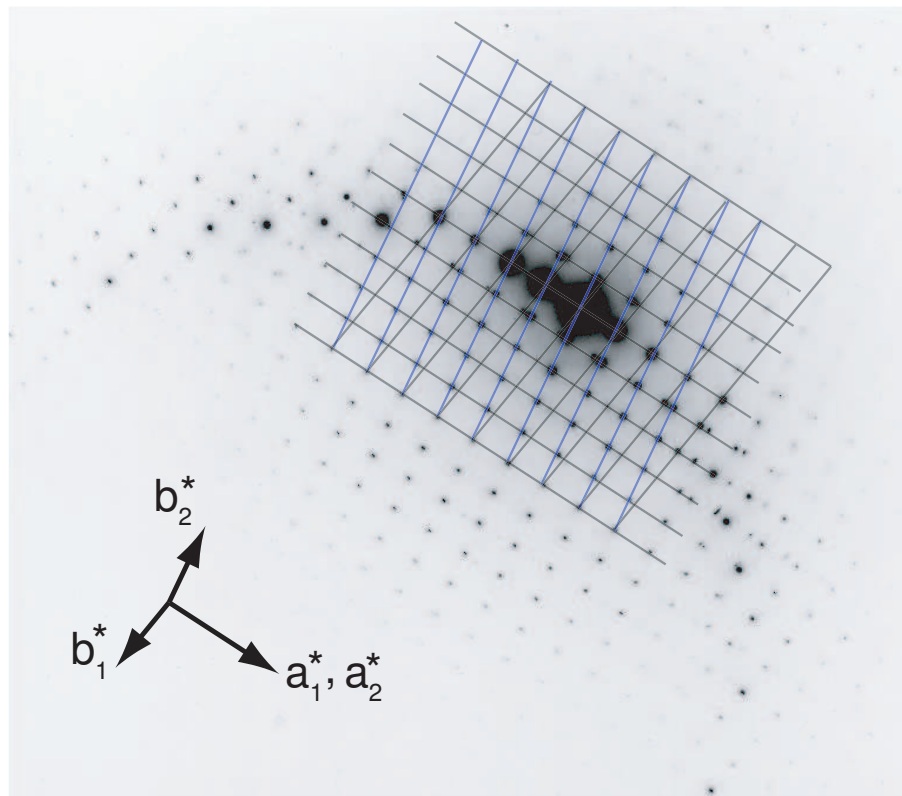


Abbildung 8.11: TEM-Beugungsbild an der Zwillingsgrenze. Die Reflexe lassen sich durch zwei reziproke Ebenen mit Zwillingsbeziehung erklären.

bestätigt die Verzwillingung mit der gemeinsamen  $[010]$ -Zonenachse. In der Abbildung sind die reziproken Gittervektoren eingezeichnet, weshalb hier die reziproken  $a^*$ -Achsen zusammenfallen.

Die röntgenographische Untersuchung am Einkristalldiffraktometer XCalibur ergab für das Bruchstück Nr. 2 des Mischkristalls „Domanb“ (siehe auch Kapitel 8.3) ein weiteres Transformationsgesetz:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_2 \\ \vec{b}_2 \\ \vec{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.00 & 0.00 & 0.00 \\ -0.33 & 1.00 & 0.05 \\ 0.00 & 0.00 & -1.00 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{b}_1 \\ \vec{c}_1 \end{pmatrix} \quad (8.2)$$

Mit einem Fehler von  $\pm = 0,01$  ist dies die Transformationsmatrix, die das Einwirken einer zu  $\vec{b}^*$  parallelen 2-zähligen Drechachse auf die Metrik eines  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Mischkristalls beschreibt. Diese Art der Verzwillingung wurde ebenfalls im Mischkristall „EK ID“ in Form einer Mehrfachverzwillingung gefunden. Abbildung 8.12 zeigt eine hochaufgelöste TEM-Hellfeldabbildung entlang  $[001]$  bzw.  $[00\bar{1}]$  einer der in der Probe vielfach auftretenden Mehrfachverzwillingungen mit einer Ausdehnung von lediglich etwa 50 nm. Die Transformationsmatrizen aus Gleichung 8.1 und 8.2 beschreiben nicht nur die Beziehung zwischen den realen Gittervektoren beider Domänen, sondern auch die der Millerschen Indizes hkl. Man erkennt, dass es jeweils zur Überlappung bestimmter Reflexe hkl kommt und nennt diese Art der Verzwillingung nicht-meroeedrisch [36].

In Hinblick auf den Bildungsprozess soll zunächst auf die Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von  $\text{CuWO}_4$  eingegangen werden. Die Kristallstruktur von  $\text{ZnWO}_4$  ist topologisch identisch mit der des  $\text{CuWO}_4$ . Da  $\text{Zn}^{2+}$  im Gegensatz zu  $\text{Cu}^{2+}$  jedoch keinen Jahn-Teller-Effekt zeigt, ist  $\text{ZnWO}_4$  isostrukturell

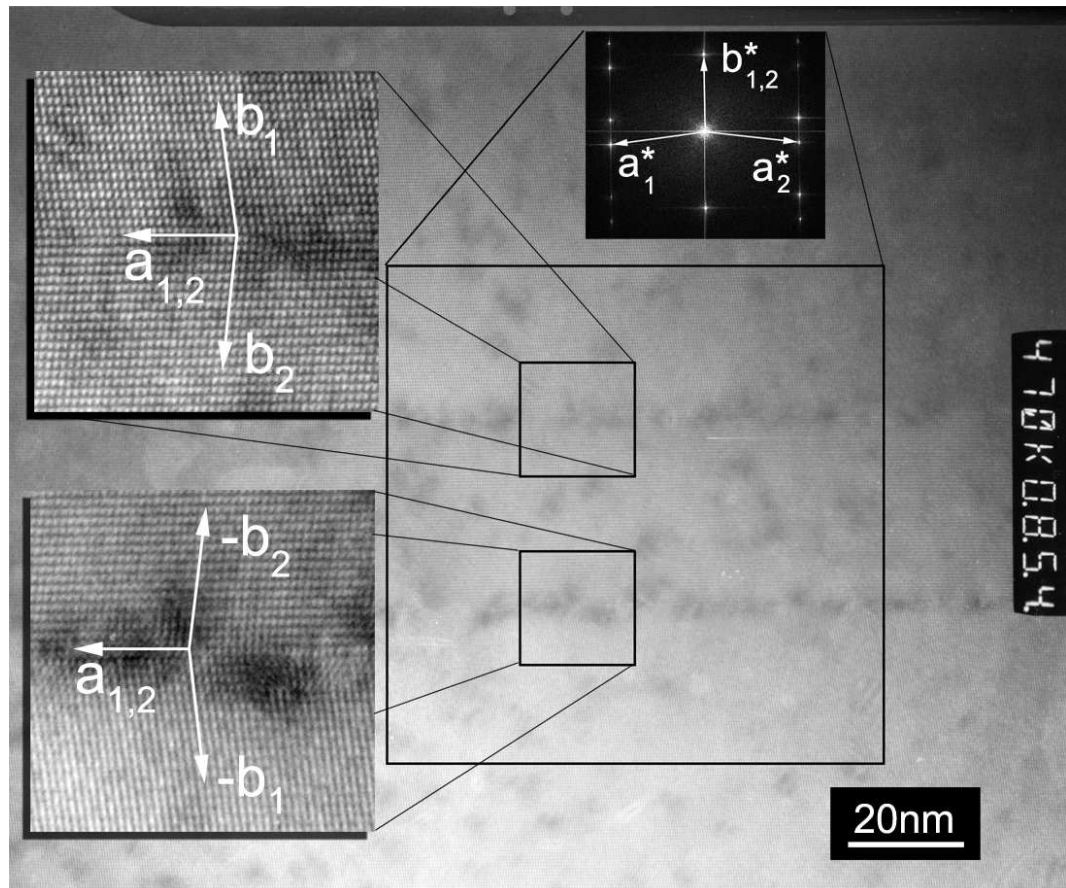


Abbildung 8.12: Hochaufgelöste TEM-Hellfeldabbildung entlang  $[001]$  bzw.  $[00\bar{1}]$  einer der in dem Mischkristall „EK ID“ vielfach auftretenden Mehrfachverzwillingungen.

mit der Gruppe der monoklinen  $\text{NiWO}_4$ -Typ Wolframitphasen und kristallisiert in der Raumgruppe  $P2/c$ . Durch die Substitution von Zn durch Cu kommt es temperaturabhängig bei einer bestimmten kritischen Stöchiometrie, letztendlich verursacht durch den Jahn-Teller-Effekt, zur Aufhebung der  $C_2$ -Punktsymmetrie der Zn- und der W-Lage und  $\text{CuWO}_4$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Für reines  $\text{CuWO}_4$  wird die kritische Temperatur des hypothetischen Phasenübergangs zu  $T_c \approx 1850$  K bestimmt, was jedoch oberhalb des Schmelzpunktes liegt [37]. Der Mischbesetzung der Mo/W-Lage wird hinsichtlich des Zwillingsbildungsverhaltens ein geringer Einfluss beigemessen und auch wenn die Beobachtungen an Mischkristallen gemacht wurden, sollen sie als stellvertretend geltend für  $\text{CuWO}_4$  angesehen werden. Es ist theoretisch auszuschließen, dass es beim Übergang einer monoklinen Hochtemperaturphase zu einer triklinen Niedertemperaturphase zum Entstehen eines Umwandlungszwillings kommen kann, da  $\text{CuWO}_4$  die monokline Phase praktisch nicht ausbilden kann. Vielmehr scheint es sich vor allem um Wachstumswillinge zu handeln, die bei der Kristallisation aus der Dampfphase entstehen und ebenfalls die Gruppe-Obergruppe-Beziehung widerspiegeln [36]. Ein  $\text{CuWO}_4$ -Einkristall, der bei Zimmertemperatur noch nicht verzwillingt war, zeigte jedoch bei rascher Abkühlung im flüssigen Stickstoffstrom eine Verzwillingung nach Gleichung 8.1, die auch bei hoher Temperatur erhalten blieb. Da auch hier ein Phasenübergang als Ursache ausgeschlossen werden kann, scheinen auch thermisch induzierte mechanische Spannungen eine Verzwillingung bewirken zu können. Konsequenterweise könnten die vielfach auftretenden Mehrfachverzwillingungen, beobachtbar z.B. in dem  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Mischkristall mit  $x \approx 0,3$ , für die Abbildung 8.12 stellvertretend eine präsentiert, ihre Ursache auch in den stöchiometrischen Schwankungen und den damit potenziell einhergehenden Scherspan-

nungen haben. Die Zwillingsbildung ist insofern für die Untersuchungen der Struktur-Magnetismus-Korrelation relevant, als dass sie insbesondere bei Magnetisierungsmessungen an Einkristallen ausgeschlossen werden muss. Es ist nicht möglich mit Labormethoden die Zwillingsbeziehungen großer Kristalle zu quantifizieren und folglich ist eine quantitative Auswertung der Daten nicht möglich.

Abbildung 8.14 zeigt abschließend zur Veranschaulichung die schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zweier Domänen gemäß dem Zwillingsgesetz abgeleitet aus Gleichung 8.1 mit Zwillingsachse entlang der  $b$ -Achse. Die Blickrichtung ist entlang  $[001]$ , mit der Anmerkung, dass diese Richtung in beiden Domänen leicht unterschiedliche Richtungen besitzt. Abbildung 8.13 zeigt die entsprechende Abbildung für das aus Gleichung 8.2 abgeleitete Zwillingsgesetz entlang  $[001]$  bzw.  $[00\bar{1}]$ . Die tatsächliche Grenzflächenausbildung zwischen den Domänen ist in beiden Abbildungen nicht berücksichtigt.

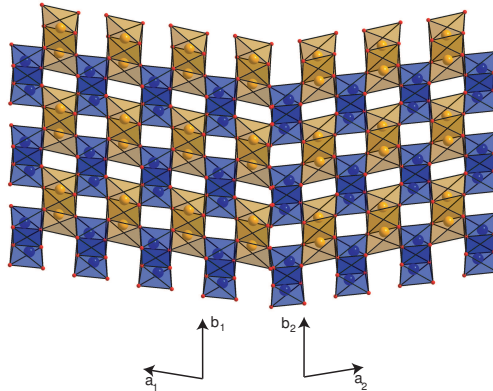


Abbildung 8.13: Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zweier Domänen gemäß dem Zwillingsgesetz abgeleitet aus Gleichung 8.1 mit Zwillingsachse entlang der  $b$ -Achse.

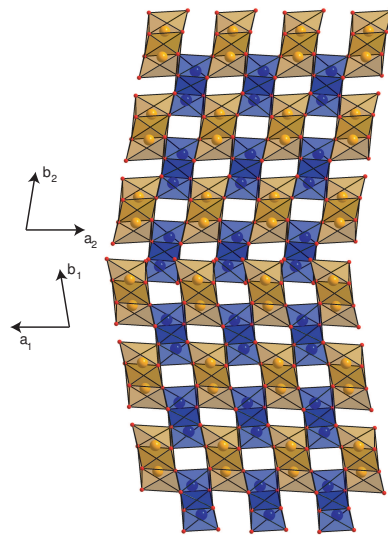


Abbildung 8.14: Schematische Darstellung der Orientierungsbeziehung zweier Domänen gemäß dem Zwillingsgesetz abgeleitet aus Gleichung 8.2 mit Zwillingssachse entlang der  $b^*$ -Achse.

## 8.3 Röntgenprofilanalyse an ausgewählten Mischkristallen

### Beschreibung des verwendeten Vierkreisdiffraktometers

Die Röntgen-Realstrukturanalysen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Die verwendete Co-Röntgenröhre wird mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 35 mA betrieben. Die Co-K $\alpha$ -Linie, bestehend aus der Co-K $\alpha_1$ - und Co-K $\alpha_2$ -Linie mit dem Intensitätsverhältnis 2:1, wird durch den Graphit-Primärmonochromator für das Experiment zur Probe gebeugt. Die Beugungsvektoren von Primärmonochromator und Probe stehen dabei senkrecht aufeinander. Üblicherweise wird eine gemittelte Wellenlänge von  $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$  angegeben. Der Kollimator befindet sich 80 mm hinter dem Monochromator und minimiert die Divergenz des Röntgenstrahls auf etwa  $0,7^\circ$ , das heißt der sich 140 mm hinter dem Kollimator befindende Probenort wird mit mehr als 2 mm winkelabhängig beleuchtet. Der Detektor befindet sich 140 mm von der Probe entfernt. Er verfügt über horizontale und vertikale Blenden, die stufenlos zwischen 0 und 5 mm variiert werden können, für alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse jedoch ausschließlich auf 0,5 mm eingestellt waren. Der Szintillationsdetektor der Firma PHILIPS (PW 1964/40) hat für Wellenlängen von 0,2  $\text{\AA}$  bis 2,5  $\text{\AA}$  eine nominelle Auflösungszeit von 0,55  $\mu\text{s}$  und eine maximale Zählrate von  $I_{\text{max}} = 5 \cdot 10^4 \frac{\text{counts}}{\text{sec.}}$



## Experimente und Auswertung

Ein weiterer Mischkristall, der mittels chemischem Transport hergestellt wurde, wurde mit der Elektronenstrahlmikroanalyse hinsichtlich der Mo-Verteilung charakterisiert. Der Kristall wurde mit den gleichen Parametern wie in Tabelle 7.1 angegeben synthetisiert. Abbildung 8.15 zeigt ein Sekundärelektronen-Kontrastbild (20kV, 20nA) des etwa  $150 \cdot 350 \cdot 100 \mu\text{m}^3$  großen Kristalls. Er besitzt schön ausgebildete, niedrig indizierte Flächen. In der gleichen Abbildung ist eine zweidimensionale Molybdän-Verteilungskarte orts-korrekt über die Kristallabbildung gelegt. Die oberflächennahe Molybdänkonzentration reicht in diesem Teilbereich des Kristalls von  $x = 0,25$  bis  $x = 0,30$ . Um den Konzentrationsverlauf entlang der Längsachse des Kristalls zu bestimmen, wird zusätzlich ein Linienscan durchgeführt, dessen Verlauf durch die gestrichelte Linie repräsentiert ist. Abbildung 8.16 zeigt das Ergebnis dieses Linienscans, das im Einklang mit dem Flächenscan steht. Um nicht nur oberflächennahe Information über die Mo-Konzentration zu erhalten, wurde der Mischkristall in mehrere Stücke zerbrochen, und von fünf dieser Bruchstücke, die aus allen Abschnitten des Kristalls stammen, wurde mittels Röntgenstrukturverfeinerung der Mo-Gehalt bestimmt. Dies erfolgte natürlich zeitlich nach der unten beschriebenen Realstrukturanalyse des ganzen Kristalls. Da die Bruchstücke relativ groß waren, konnten die gemessenen Intensitäten nicht optimal hinsichtlich der Absorption korrigiert werden, weshalb die Mo-Gehalte vereinzelt einen vergleichsweise großen Fehler aufweisen. Die Temperaturfaktoren wurden aus diesem Grunde auch lediglich isotrop verfeinert. Tabelle 8.1 stellt die verfeinerten Mo-Konzentrationen der einzelnen Bruchstücke zusammen. Sie bewegen sich von  $x = 0,24(2)$  bis  $x = 0,55(5)$ , das heißt im Volumen variiert der Mo-Gehalt noch stärker als durch den oberflächennahen ESMA-Linienscan angenommen. Der Kristall

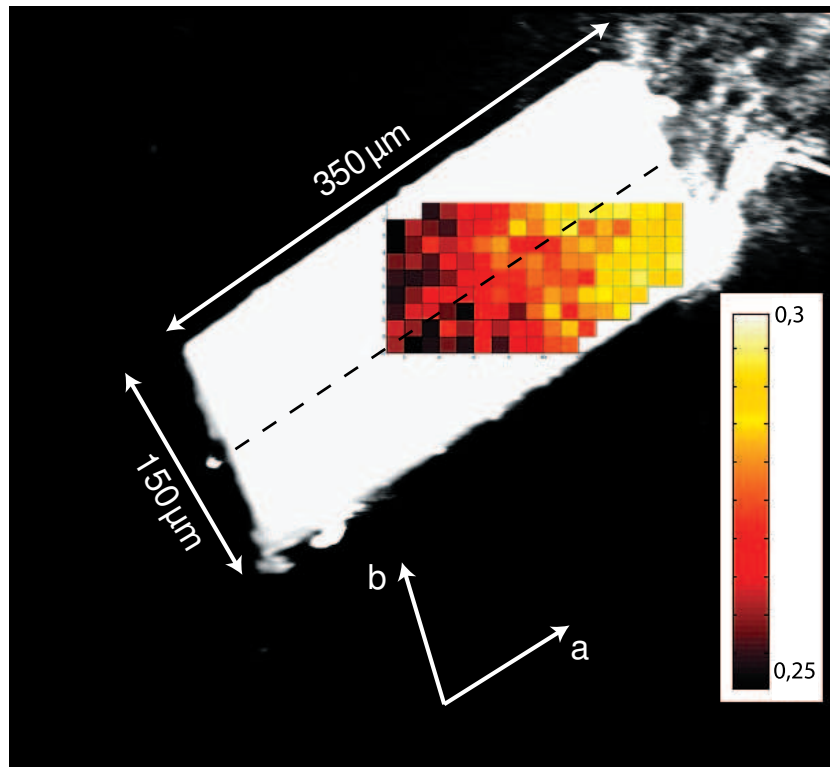


Abbildung 8.15: Sekundärelektronenkontrast des Mischkristalls „Domanb“. Eine Molybdänanteil-Verteilungskarte der Kristalloberfläche ist in das Bild an entsprechender Stelle eingearbeitet. Die Farbskala repräsentiert Molybdänanteile von  $x = 0,25$  bis  $x = 0,30$ . Die Ergebnisse des Linienscans (punktierter Linie) ist in Abbildung 8.16 gezeigt.

Bruchstück	Mo-Gehalt $x$
1	0,24(2)
2 (Domäne a)	0,55(5)
2 (Domäne b)	0,47(12)
3	0,35(2)
4	0,30(2)
5	0,29(4)

Tabelle 8.1: Mittels Röntgenstrukturverfeinerung bestimmter Mo-Gehalt fünf relativ großer Bruchstücke des Mischkristalls „Domanb“.

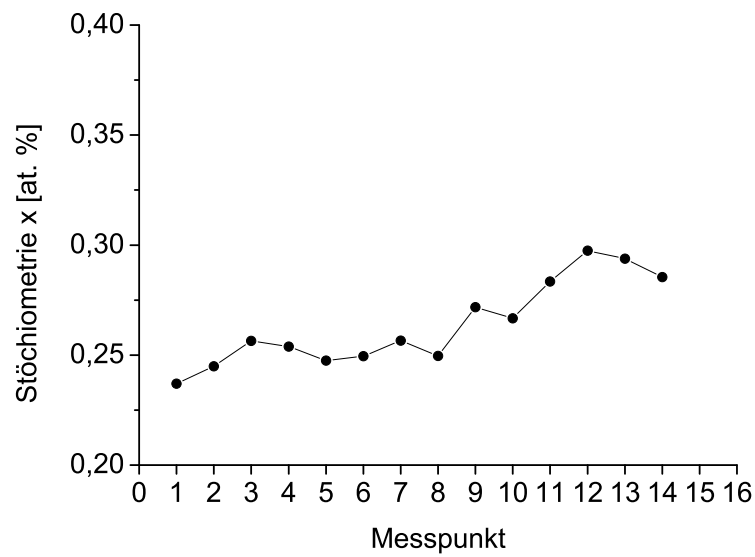


Abbildung 8.16: Molybdänanteil-Linienscan über die Kristalloberfläche des Mischkristalls „Domanb“ ; in Abbildung 8.15 ist die Lage der auf einer Linie liegenden Messpunkte verdeutlicht.

„Domanb“ ist vergleichsweise klein genug, um ihn mittels einer Röntgenprofilanalyse hinsichtlich seiner Realstruktur charakterisieren zu können. Abbildung 8.17 zeigt die hochaufgelösten Volumen-Q-Scans der 200-,  $0\bar{2}0$ - und 002-Reflexe. Die Darstellung der Datenpunkte erfolgt in einem Orthonormal-Basissystem. Die Kantenlänge der reziproken Volumina beträgt lediglich etwa 0,04 der jeweiligen reziproken Basisvektoren. Zur Darstellung der Intensitätsverteilung  $I(h,k,l)$  werden die Volumina mit Flächen  $h_n k_l$  und  $h k_n l$  mit  $h_{n+1} - h_n = 0,002$  bzw. 0,003 und  $k_{n+1} - k_n = 0,002$  bzw. 0,003 durchzogen. Die Intensitätswerte von  $I_{\max}/30$  bis  $I_{\max}/2$  werden linear in zehn Abschnitte eingeteilt, die farbkodiert als Konturlinien auf die Flächen abgebildet werden. Die durchschnittliche Messzeit pro Reflex betrug etwa 30 bis 40 Stunden. Der  $0\bar{2}0$ -Reflex zeigt im Vergleich zum 200- und 002-Reflex eine deutliche Verbreiterung bzw. Aufspaltung in zwei Reflexe entlang der  $a^*$ -Achse. Zur weiteren Charakterisierung dieser Reflexverbreiterung werden zusätzlich auch die Reflexe 400,  $0\bar{4}0$  und 004 (Abbildung 8.18) sowie die Reflexe 130 und 220 (Abbildung 8.19) gemessen.

Die ESMA-Ergebnisse weisen auf einen nicht-linearen Mo-Konzentrationsgradienten entlang der kristallographischen  $a$ -Achse hin und es wurde bereits ausgeführt, dass der Metrikparameter  $\gamma$  eine relativ hohe Sensitivität gegenüber dem Mo-Anteil  $x$  von etwa  $\Delta x \cdot (-1, 4)^\circ$  besitzt. Ob sich die Reflexverbreiterung des  $0\bar{2}0$ -Reflexes aus der Konzentrationsänderung über 350  $\mu\text{m}$  Länge ergibt, oder ob dafür auch triviale Kristallverwachsungen verantwortlich sein können, soll im folgenden geklärt werden. Zunächst soll von einer Verwachsung ausgegangen werden, das heißt zwei identische reziproke Gitter haben einen gemeinsamen Ursprung, sind aber gegeneinander rotiert. Abbildung 8.20a zeigt den speziellen Fall, bei dem das zweite reziproke Git-

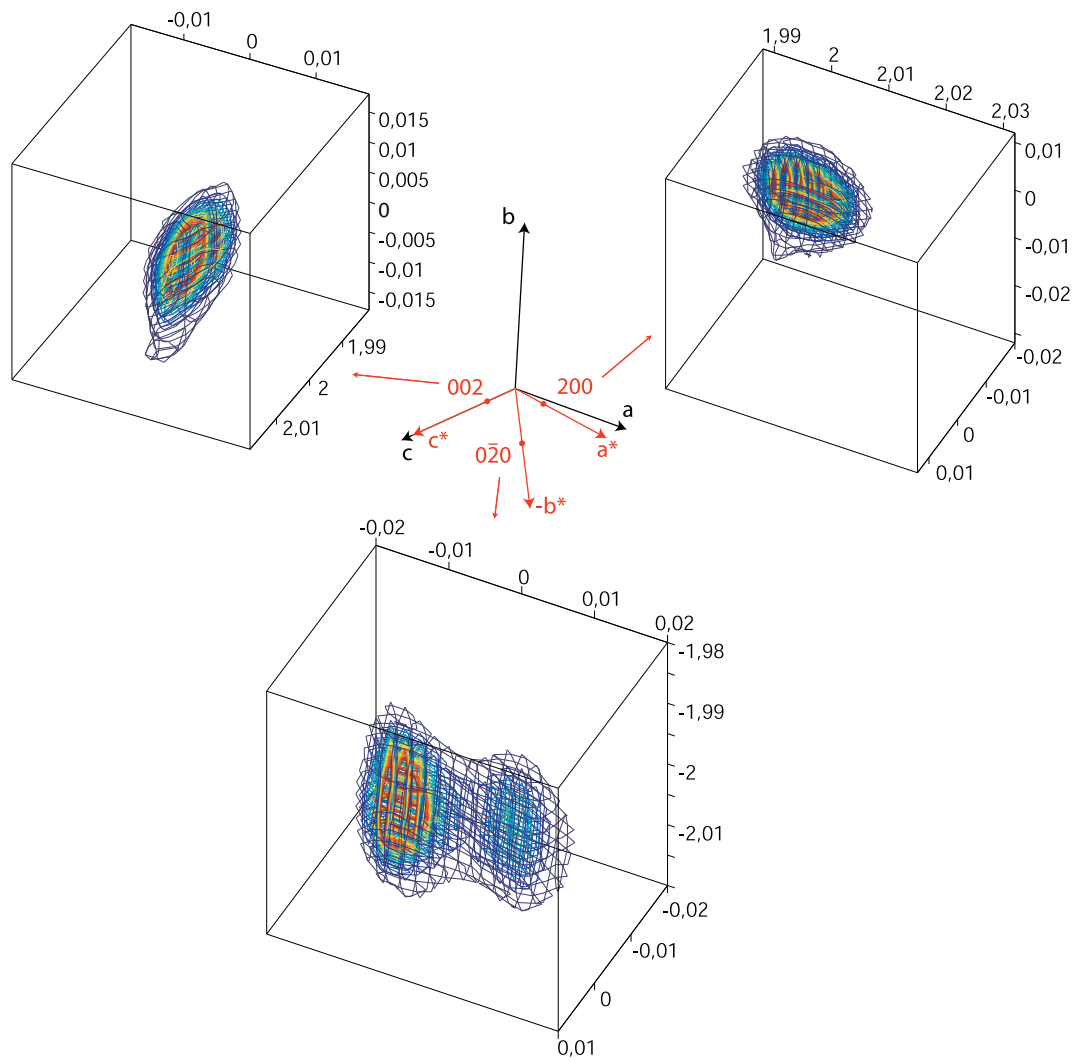


Abbildung 8.17: Volumen-Q-Scans des 200-,  $0\bar{2}0$ - und 002-Reflex des Mischkristalls „Domanb“.

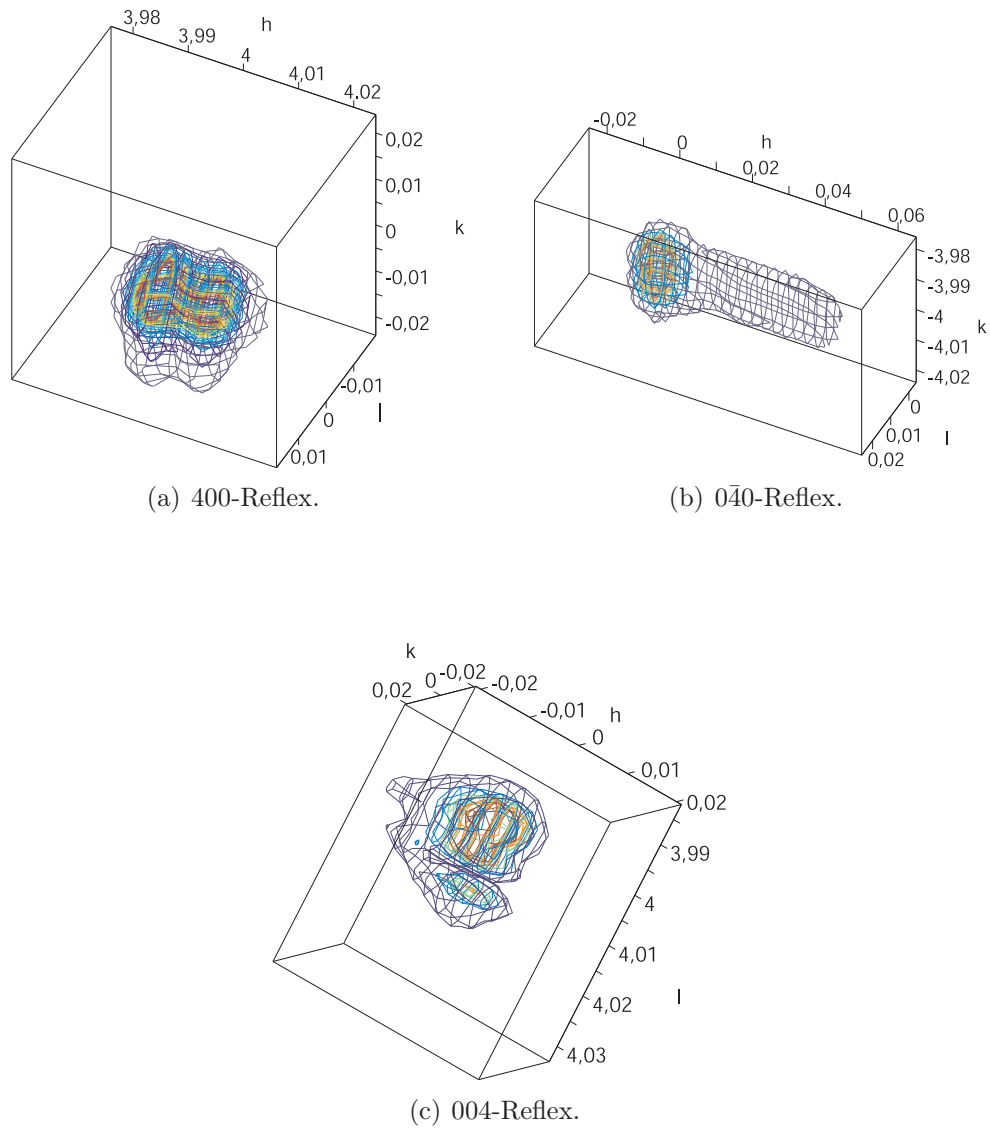


Abbildung 8.18: Volumen-Q-Scans einzelner Reflexe des Mischkristalls „Domanb“.

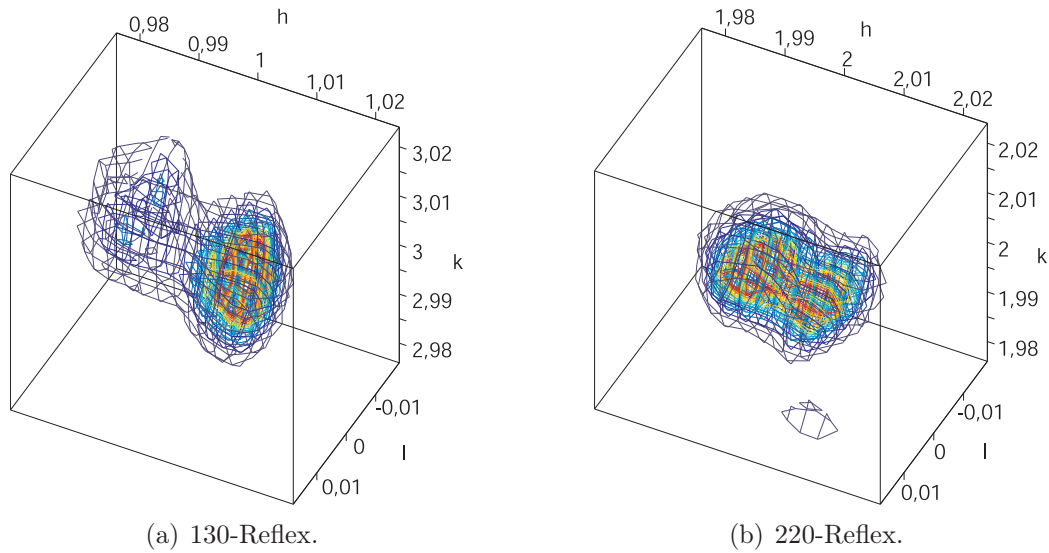


Abbildung 8.19: Volumen-Q-Scans einzelner Reflexe des Mischkristalls „Domanb“.

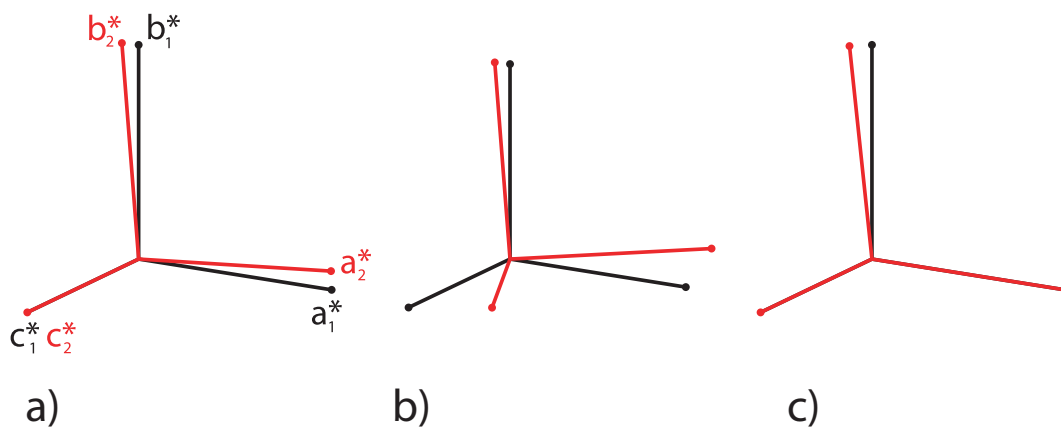


Abbildung 8.20: Volumen-Q-Scans der 200-, 020- und 002-Reflexe des Mischkristalls „Domanb“.

ter um  $5^\circ$  um die  $c^*$ -Achse gedreht ist.<sup>2</sup> Für 0k0-Reflexe erhält man etwa in  $a^*$ -Richtung einen zweiten Reflex, für h00-Reflexe erhält man etwa in  $b^*$ -Richtung einen zweiten Reflex. Experimentell findet man zwar für den  $0\bar{2}0$ - und den  $0\bar{4}0$ -Reflex starke Verbreiterungen etwa in  $a^*$ -Richtung, jedoch findet man für den 200- und 400-Reflex keine vergleichbare Verbreiterung in  $b^*$ -Richtung. Insbesondere der 400-Reflex zeigt eine schwache Aufspaltung, jedoch in  $b^*$ -Richtung, also radial vom Ursprung weg, weswegen sie mit der Aufspaltung durch  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  erklärt werden kann. Diese Art der Verwachsung kommt also für eine Erklärung der gemessenen Reflex-Profilformen nicht in Frage. Abbildung 8.20b zeigt die Orientierung der beiden reziproken Gitter wenn, von 8.20a ausgehend, noch eine weitere, größere Rotation um die  $b_2^*$ -Achse hinzukommt. Dann läge für die 0k0-Reflexe nach wie vor eine Aufspaltung vor, nicht mehr jedoch für h00 bzw. 00l. Mit dieser Art von Verwachsung könnten also die beobachteten Aufspaltungen der verschiedenen Ordnungen der Basisvektoren erklärt werden. Allerdings kann so nicht die Aufspaltung der aus den Basisvektoren linear kombinierten Vektoren wie der 130- und der 220-Reflex aus Abbildung 8.19 erklärt werden, weil beide Kristalldomänen nur über eine annähernd gemeinsame  $b^*$ -Achse verfügen, aber in den beiden anderen reziproken Kristallrichtungen keinerlei Beziehung besteht. Alle experimentell gemessenen Reflexprofile können mit einer festen kristallographischen Beziehung aller Domänen über den ganzen Kristall und einer auf die Änderung der Mo-Konzentration zurückzuführende Variation der Metrik, das heißt insbesondere des  $\gamma$ -Winkels, erklärt werden. Dies ist in Abbildung 8.20c schematisch dargestellt. Es wird eine gemeinsame  $c^*$ - und  $a^*$ -Achse angenommen, während der variierende  $\gamma$ -Winkel die Richtung der  $b^*$ -Achse verändert. Im Einklang mit den experimentell gefundenen Reflex-

---

<sup>2</sup>Zur besseren Veranschaulichung wurde hier ein Orthonormal-System gewählt und die Drehwinkel vergrößert.



profilen stehend, zeigen dann h00- und 00l-Reflexe keine Aufspaltungen, alle hkl-Reflexe mit  $k \neq 0$  zeigen jedoch eine Aufspaltung. Aus der Definition der reziproken Gittervektoren

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$$

folgt, dass eine gemeinsame  $c^*$ - und  $a^*$ -Achse bedeutet, dass die  $b$ -Achse durch alle Domänen durchgehend erhalten bleibt. Eine allgemeine Variation der  $b^*$ -Achse resultiert in einer Änderung (der Richtung) der  $a$ - und der  $c$ -Achse. Findet die Variation der  $b^*$ -Achse wie in diesem Fall vorliegend in erster Näherung jedoch innerhalb der  $b^*$ - $c^*$ -Ebene statt, dann ändert sich in erster Linie nur die Richtung der  $a$ -Achse, nicht jedoch die der  $c$ -Achse. Die gemessenen Reflexprofile können also erklärt werden, wenn man annimmt, dass über den ganzen Kristall die  $c$ - und die  $b$ -Achse ihre Richtung beibehalten, während die sich ändernde Mo-Konzentration die Richtung der  $a$ -Achse innerhalb der  $ab$ -Ebene ändert, resultierend in einem anderen  $\gamma$ -Winkel. Das steht im Einklang mit der Tatsache, dass sich die Mo-Konzentration entlang der  $a$ -Richtung ändert. Sowohl der  $0\bar{2}0$ - als auch der  $0\bar{4}0$ -Reflex zeigen eine höhere Intensitätsdichte für kleinere  $h$ -Werte. Dies bedeutet, dass die Metrik eines größeren Anteils des Kristalls einen größeren  $\gamma$ -Winkel, gleichbedeutend mit einer kleineren Mo-Konzentration, besitzt. Dies deckt sich ebenfalls mit den Ergebnissen des ESMA-Linienscans, der zu einem höheren Anteil geringere Mo-Konzentrationen zeigt. Aus den Daten der Röntgenstrukturverfeinerung der Bruchstücke geht ein Mo-Konzentrationsunterschied  $\Delta x$  von etwa 0,3 hervor. Dies entspricht einer Änderung des  $\gamma$ -Winkels von  $\Delta\gamma \approx 0,42^\circ$ . Entsprechend Abbildung 8.20c bewirkt eine Drehung des reziproken Punktes  $020$  auf der  $b^*$ -Achse innerhalb der  $b^*a^*$ -Ebene um  $\Delta\gamma \approx 0,42^\circ$  innerhalb der Nä-

herung eines Normalsystems eine Verschiebung des Punktes in  $a^*$ -Richtung von etwa:

$$\frac{0,43^\circ}{360^\circ} \cdot 2\pi k = \frac{0,43^\circ}{360^\circ} \cdot 2\pi \cdot 2 \approx 0,015$$

Dies entspricht ungefähr dem Abstand in  $a^*$ -Richtung der beiden Intensitätsmaxima des  $0\bar{2}0$ -Reflexes aus Abbildung 8.17 und lässt das Erklärungsmodell plausibel erscheinen.

Entsprechende Untersuchungen wurden an einer Reihe der in Kapitel 11 verwendeten  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Mischkristalle durchgeführt, um eine zerstörungsfreie Volumeninformation über die Mo-Verteilung zu erhalten. Der Effekt der hier beschriebenen Reflexverbreiterung, der sich mit einer inhomogenen Mo-Verteilung erklären lässt, ist bei etlichen Kristallen ausgebildet. Diese Information ist wichtig bei der Interpretation der aus der Röntgenstrukturverfeinerung erhaltenen Strukturdaten. Da man aus Diffraktionsmethoden in erster Linie räumlich-gemittelte Strukturinformationen erhält, misst man, im Falle einer ausgeprägten Inhomogenität, sozusagen mehrere Mischkristalle zeitgleich und „verschmiert“ damit alle durch den Stöchiometrieparameter  $x$  bewirkten lokalen Detail-Strukturänderungen.

## Kapitel 9

# Magnetisierungsmessungen der $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Mischkristalle

Einleitend zum Kapitel Magnetisierungsmessungen werden die grundlegenden Beziehungen der für den Magnetismus relevanten Größen sowohl im SI- als auch CGS-System präsentiert. Die Magnetisierung  $\vec{M}$ , das magnetische Feld  $\vec{H}$  und die magnetische Induktion  $\vec{B}$  stehen im SI-System in folgender Beziehung zueinander:

$$\vec{B} = m_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}),$$

im CGS-System dagegen in folgender:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}.$$

Tabelle 9.1 listet alle Größen und deren Einheit im jeweiligen System auf und gibt Umrechnungsfaktoren zwischen den beiden Systemen an. Es wird hier auf den Zusammenhang beider Einheiten-Systeme genauer eingegangen, da es in der Literatur oft zu Vermischungen beider Systeme kommt. So wird

Magnetischer Ausdruck	Symbol	SI-Einheit	CGS-Einheit	Umrechnungsfaktor
Magnetische Induktion	$\vec{B}$	Tesla (T)	Gauß (G)	$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$
Magnetisches Feld	$\vec{H}$	$\frac{\text{A}}{\text{m}}$	Oersted (Oe)	$1 \frac{\text{A}}{\text{m}} = 4\pi \cdot 10^3$
Magnetisierung	$\vec{M}$	$\frac{\text{A}}{\text{m}}$	$\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$	$1 \frac{\text{A}}{\text{m}} = 10^{-3} \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$
Magnetisches Moment	$\vec{\mu}$	$\text{Am}^2$	emu	$1 \text{ Am}^2 = 10^3 \text{ emu}$
Vakuum-Permeabilität	$m_0$	$\frac{\text{H}}{\text{m}}$	dim.los	$4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{H}}{\text{m}} = 1(\text{cgs})$

Tabelle 9.1: Ausgewählte magnetische Größen, deren Einheiten im SI- und CGS-System und Umrechnungsfaktoren zwischen den beiden Systemen.

in einer Magnetisierungsmessung die massenspezifische Magnetisierung oft mit der CGS-Einheit  $\frac{\text{emu}}{\text{g}}$  angegeben, die magnetische Feldstärke, bei der die Messung stattfindet jedoch in der SI-Einheit Tesla, die eigentlich die Einheit der magnetischen Induktion ist. Korrekt wäre die Angabe der Feldstärke in der CGS-Einheit Oersted. Im CGS-System ist im Vakuum jedoch die magnetische Feldstärke gleich der magnetischen Induktion, die dann ins SI-System umgerechnet wird, so dass ein eindeutiger Zusammenhang beider Größen besteht.

Die Magnetisierungsmessungen wurden an einem Quantum Design SQUID (Super Conducting Quantum Interference Device) MPMS als DC-Messung durchgeführt. Gesetzt wird ein homogenes magnetisches Feld  $\vec{H}$  in  $z$ -Richtung und gemessen wird ausschließlich das magnetische Moment  $\vec{\mu}_z$  der gesamten Probe in angelegter Feldrichtung. Die Induktionsspulen, mittels derer die Magnetisierung als Induktionsspannung gemessen wird, besitzen entgegengesetzte Umlaufrichtungen, so dass örtlich konstante Felder wie das von außen anliegende magnetische Feld nicht zur Messung beitragen, sondern nur das magnetische Moment der Probe, die durch die Spulen bewegt wird [38]. Der Spannungsverlauf als Funktion der Probenposition wird angefitet und

daraus das gesamte magnetische Moment der Probe bestimmt. Jede Einzelmessung lässt sich durch die Proben-Temperatur  $T_P$ , die Proben-Masse  $m_p$ , das gesetzte magnetische Feld  $\vec{H}_z$  und das durch die Messung erhaltene magnetische Gesamt-Moment in  $z$ -Richtung  $\vec{\mu}_z$  charakterisieren. Praktischerweise wird entweder bei konstantem magnetischen Feld die Temperatur variiert (Temperaturscan) oder bei konstanter Temperatur das magnetische Feld (Feldscan).

Zwischen 150 und 300 K, also weit oberhalb des magnetischen Phasenübergangs und des Suszeptibilitätmaximums durch niedrig-dimensionale Ordnung im  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -System, kann das Verhältnis aus Magnetisierung  $\vec{M}$  und magnetischer Feldstärke  $\vec{H}$  durch ein Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden (die Zeichenerklärung findet sich in Tabelle 9.2):

$$\chi_N = \frac{M_N}{H_z} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B} \frac{1}{(T - \theta)} \quad (9.1)$$

$$\chi_{mol} = \frac{M_{mol}}{H_z} = \frac{N_A p^2 \mu_B^2}{3k_B} \frac{1}{(T - \theta)} \quad (9.2)$$

$\chi_N$	magnetische Suszeptibilität bezogen auf N Atome
$\chi_{mol}$	Molare magnetische Suszeptibilität
$M_N$	Magnetisierung pro N Atome
$M_{mol}$	Molare Magnetisierung
$H_z$	Magnetische Feldstärke in z-Richtung
$N$	Zahl der Atome
$N_A$	Avogadro-Konstante
$p$	$=g[J(J+1)]^{0,5}$ Zahl effektiver Bohrscher Magnetone
$g$	Gyromagnetisches Verhältnis
$J$	Gesamt-Drehimpuls
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$k_B$	Boltzmannkonstante
$T$	Temperatur in K
$\theta$	Curie-Weiss-Konstante

Tabelle 9.2: Zeichenerklärung für Formel (9.1) und folgende.

Aus der Auftragung der inversen molaren Suszeptibilität über der Temperatur ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung die Zahl effektiver Bohrscher Magnetone  $p$  bestimmt werden kann. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt kann der Schnittpunkt der Geraden mit der Temperaturachse, also die Curie-Weiss-Konstante  $\theta$ , berechnet werden:

$$\frac{1}{M_{mol}} = \frac{3k_B}{N_A p^2 \mu_B^2 H_z} (T - \theta).$$

## 9.1 Magnetisierungsmessungen an Pulverproben

Wie in Kapitel 7.4 beschrieben, besitzen die Proben, die nach der Pechini-Methode hergestellt wurden, eine schmalere Mo/W-Kationenverteilungsfunktion als die Proben, die mittels Festkörperreaktion hergestellt wurden. Allerdings weisen auch sie, wenn auch nur schwach ausgeprägt, Anteile W-reicherer Stöchiometrien auf, was sich schon durch die anomale Profilform der Reflexe mit stöchiometriesensitiven Reflexpositionen bei den Synchrotronexperimenten ausdrückt. Mit diesen Proben wird mit erhöhter stöchiometrischer Auflösung vor allem der Bereich um  $x \approx 0,3$  untersucht, für den der Übergang zwischen der Magnetstruktur eines Randgliedes zu der des anderen postuliert wird. Dazu werden analog zu den in [20] veröffentlichten Messungen Temperaturscans bei 1 kOe (entspricht 0,1 T) durchgeführt und die Daten der Proben gleicher gemittelter Stöchiometrie, aber unterschiedlicher Herstellungsmethoden, gegenüber gestellt.

Bevor die Ergebnisse vorgestellt werden, soll noch auf die mögliche Verfälschung der Messdaten durch Sauerstoffkontamination eingegangen werden. Abbildung 9.1 zeigt den Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von Sauerstoff über der Temperatur. Insbesondere der Flüssig-Fest-Übergang bei etwa 50 K und der Übergang vom paramagnetischen zum antiferromagnetischen Verhalten bei etwa 45 K ist bei entsprechender Sauerstoffkontamination in den Magnetisierungsmessungen zu erkennen [39]. Da die  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Proben bei üblichen Probenmassen zwischen 30 und 80 mg durch das antiferromagnetische Verhalten und wegen des kleinen magnetischen Moments der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in diesem Temperaturbereich eine relativ geringe absolute Magnetisierung besitzen, macht sich die Sauerstoffkontamination beson-

ders stark bemerkbar. Abbildung 9.2 zeigt die Magnetisierungsmessung von  $\text{CuWO}_4$  (rote Kreise), bei der bewusst eine gewisse Menge an Luft im Probenraum deponiert war. Bei etwa 50 K sind deutlich die genannten magnetischen Übergänge des Sauerstoffs als ein die Daten verfälschender, additiver Anteil im Gesamtverlauf der Suszeptibilität zu erkennen. In der gleichen Abbildung ist ebenfalls die Magnetisierungsmessung von  $\text{CuMoO}_4\text{-III}$  (schwarze Kästchen) eingetragen, die deutlich erkennbar ebenfalls durch Luftkontamination verfälscht ist. Die Tatsache, dass diese Daten so, ohne auf diese Problematik einzugehen, in [14] veröffentlicht sind, bildet die Motivation für deren Beschreibung an dieser Stelle. Alle weiteren gezeigten Messungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff-Beiträgen durchgeführt. In allen folgenden Abbil-

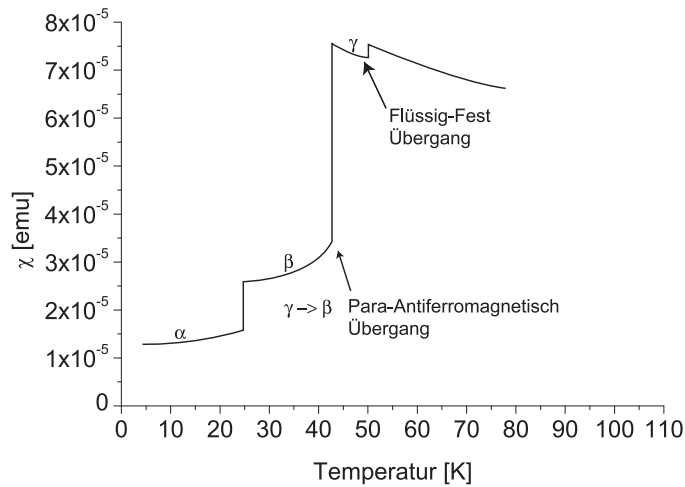


Abbildung 9.1: Verlauf der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur von Sauerstoff [39].

dungen sind die Datenpunkte der mittels Pechini hergestellten Proben mit schwarzen Quadraten, die der über Festkörperreaktion (FKR) hergestellten mit roten Kreisen dargestellt. Abbildung 9.3 zeigt die Magnetisierungsmessungen für das Endglied  $\text{CuWO}_4$ . Während die Pechini-Probe den aus der Li-



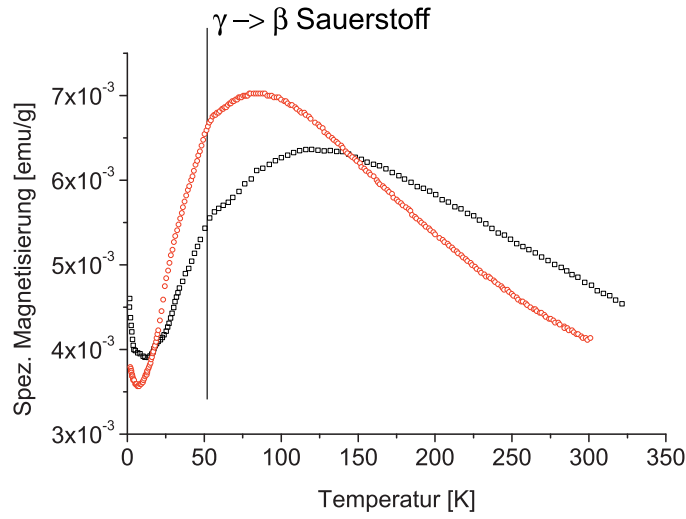


Abbildung 9.2: Verlauf der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei 1 kOe. Rote Kreise: CuWO<sub>4</sub> mit bewusster Beimischung von Luftsauerstoff. Schwarze Kästchen: CuMoO<sub>4</sub>-III, veröffentlicht in [14].

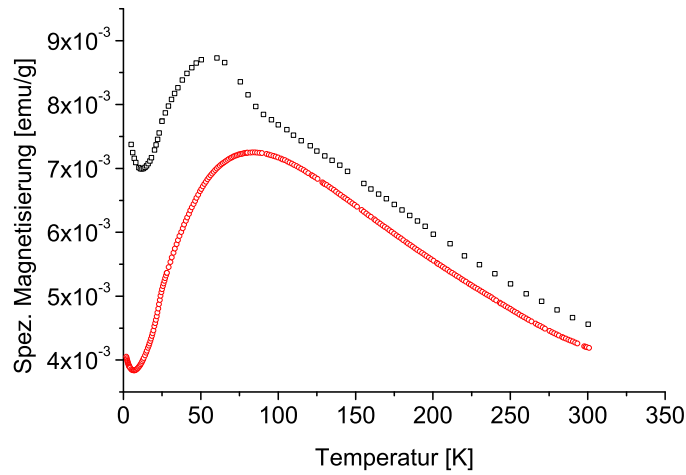


Abbildung 9.3: Verlauf der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Temperatur für Cu(Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>)O<sub>4</sub>-Proben mit  $\langle x \rangle = 0$  bei 1 kOe. Rote Kreise: Pechini-Probe. Schwarze Kästchen: FKR-Probe.

teratur [13] bekannten typischen Verlauf der Magnetisierung als Funktion der Temperatur für  $\text{CuWO}_4$  widerspiegelt, weist die FKR-Probe einen atypischen Verlauf mit einer ungewöhnlich hohen Magnetisierung auf, die sich unterhalb von etwa 90 K über einen breiten Temperaturbereich erstreckt. Es ist nicht klar, was der Grund für dieses anomale Verhalten des Randgliedes  $\text{CuWO}_4$  ist, das prinzipiell absolut phasenrein hergestellt werden kann. Möglicherweise ist es auf eine unbemerkte, sehr hohe Luftsauerstoffkontamination zurück zu führen. Abbildung 9.4 zeigt die Ergebnisse der Magnetisierungsmessung für  $\langle x \rangle = 0,25$ . Während der Verlauf der Magnetisierung der Pechini-Probe

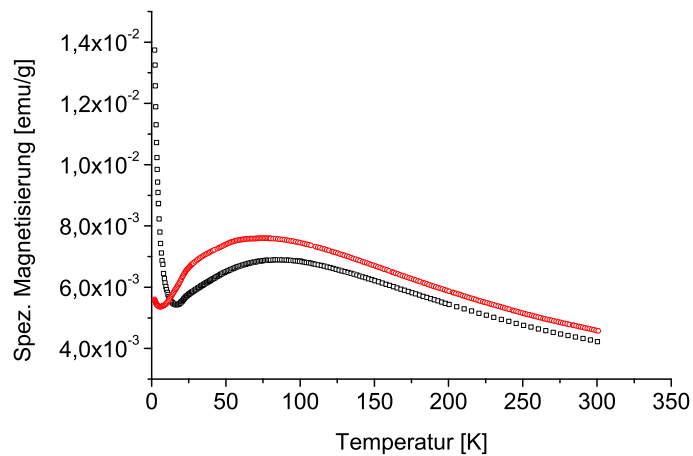


Abbildung 9.4: Verlauf der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Temperatur für  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Proben mit  $\langle x \rangle = 0,25$  bei 1 kOe. Rote Kreise: Pechini-Probe. Schwarze Kästchen: FKR-Probe.

qualitativ sehr dem des Randgliedes  $\text{CuWO}_4$  gleicht, steigt die Magnetisierung der FKR-Probe gleicher Stöchiometrie bei sehr tiefen Temperaturen stark an. Dies ist prinzipiell auf freie, nicht antiferromagnetisch koppeln- de Momente zurück zu führen, deren Suszeptibilität dem  $1/T$ -Curie-Gesetz folgt. Die konkrete Ursache für das starke Ansteigen der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen in diesem Fall soll weiter unten bei der Beschreibung

eines anderen Experiments abgeleitet werden. Die Proben mit durchschnittlich 35 at.% Molybdän ( $\langle x \rangle = 0,35$ ) zeigen in verstärkter Form den gleichen Unterschied (Abbildung 9.5). Die Pechini-Probe weist bei der niedrigst gemessenen Temperatur von etwa 2 K auch die niedrigste Magnetisierung auf,

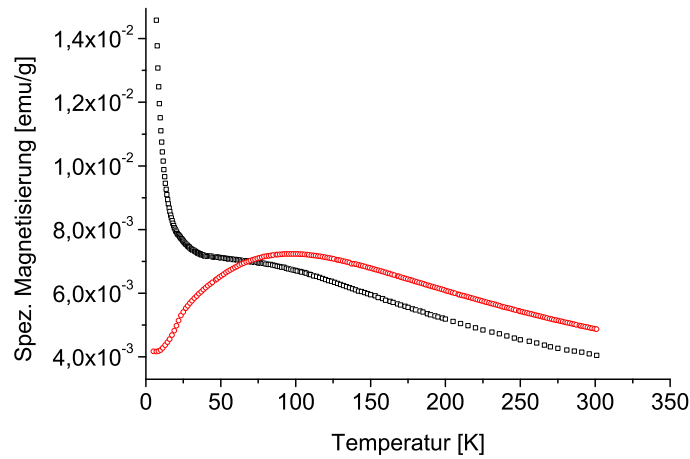


Abbildung 9.5: Verlauf der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Temperatur für  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Proben mit  $\langle x \rangle = 0,35$  bei 1 kOe. Rote Kreise: Pechini-Probe. Schwarze Kästchen: FKR-Probe.

da die Probe bei dieser Temperatur nahezu vollständig antiferromagnetisch geordnet ist. Bei der FKR-Probe mit gleichem mittleren Mo-Gehalt dagegen steigt die Magnetisierung zu tieferen Temperaturen wieder stark an. Ein noch größerer Anteil der Probe ordnet nicht antiferromagnetisch, sondern verhält sich paramagnetisch. Abbildung 9.6 zeigt für eine Reihe von Pechini-Proben mit von unten nach oben zunehmendem Mo-Anteil den Verlauf der Magnetisierung bei Temperaturen von 5 bis 40 K. Man erkennt, dass erst ab einem mittleren Mo-Gehalt von etwa  $\langle x \rangle = 0,37$  ein deutlich erkennbarer Anstieg der Magnetisierung zu tieferen Temperaturen, gleichbedeutend mit einem zunehmend nicht antiferromagnetisch ordnenden Probenanteil, zu verzeichnen ist, während ein vergleichsweise stärkerer Effekt bei den über Festkörperreak-

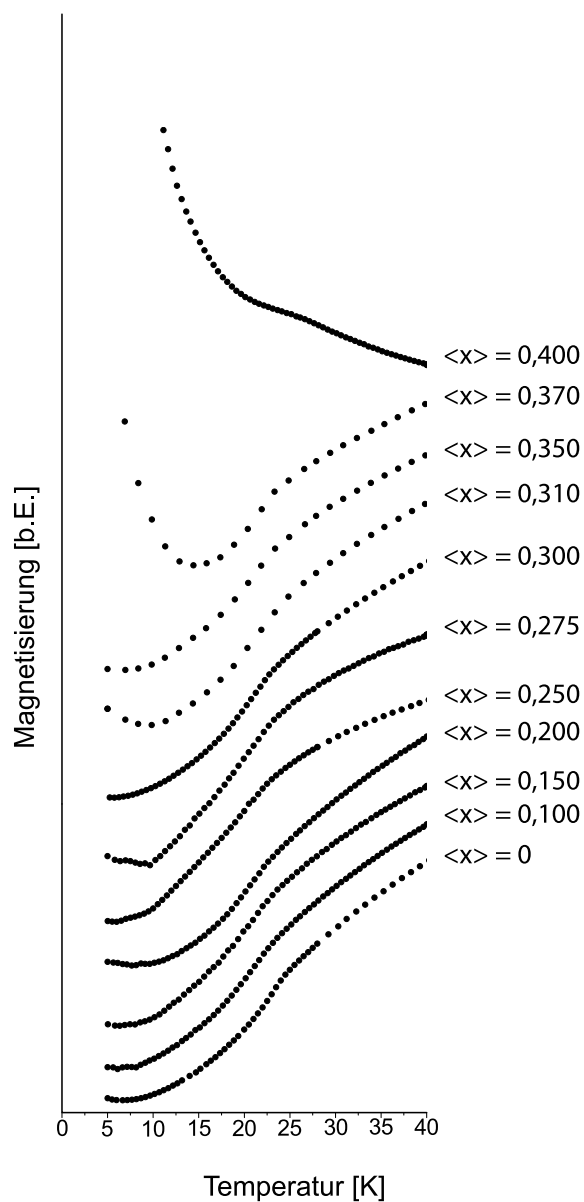


Abbildung 9.6: Ausschnitt im Tieftemperaturbereich zwischen 5 und 40 K des Verlaufs der Magnetisierung der  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Proben mit Stöchiometrien zwischen  $\langle x \rangle = 0$  und  $\langle x \rangle = 0,4$  jeweils bei 1 kOe.

tion hergestellten Proben schon bereits bei  $\langle x \rangle = 0,25$  vorliegt. Die für die bisher beschriebenen Messungen verwendeten Pechini-Proben wurden nach 2 Tagen Kalzinierung bei  $700^\circ\text{C}$  direkt aus dem Ofen genommen und kühlen an Luft relativ schnell ab. Die FKR-Proben wurden, entsprechend der Probenpräparation in [20], nach 3 Tagen Kalzinierung bei  $700^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 Stunden auf Zimmertemperatur langsam abgekühlt. Um den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit nach der Kalzinierung zu untersuchen, werden deshalb die Magnetisierungsmessungen der Pechini-Proben für  $\langle x \rangle = 0,25$  und  $\langle x \rangle = 0,35$  mit langsam abgekühlten Proben (5 Stunden von  $700^\circ\text{C}$  auf Zimmertemperatur) wiederholt. Die Abbildungen 9.7 ( $\langle x \rangle = 0,25$ ) und 9.8 ( $\langle x \rangle = 0,35$ ) zeigen die Gegenüberstellung der an Luft schnell abgekühlten Pro-

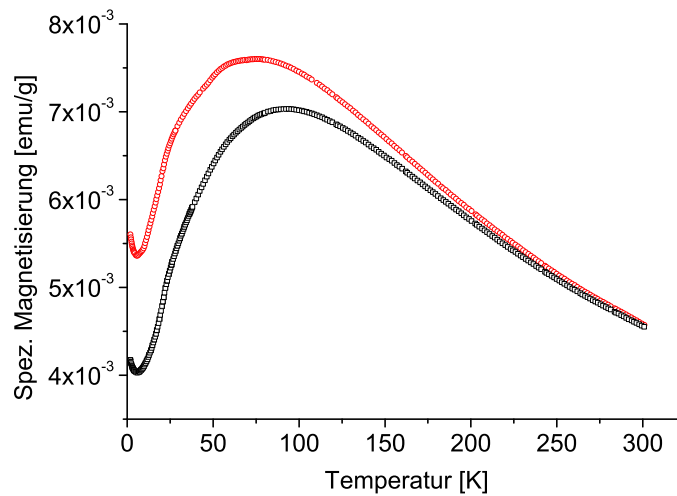


Abbildung 9.7: Verlauf der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Temperatur für  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Proben mit  $\langle x \rangle = 0,25$  bei 1 kOe. Rote Kreise: Pechini-Probe, die nach der Kalzinierung schnell an Luft abgekühlt wurde. Schwarze Kästchen: Pechini-Probe, die nach der Kalzinierung innerhalb von 5 Stunden von  $700^\circ$  langsam abgekühlt.

ben (rote Kreise) mit den langsam abgekühlten Proben (schwarze Kästchen).

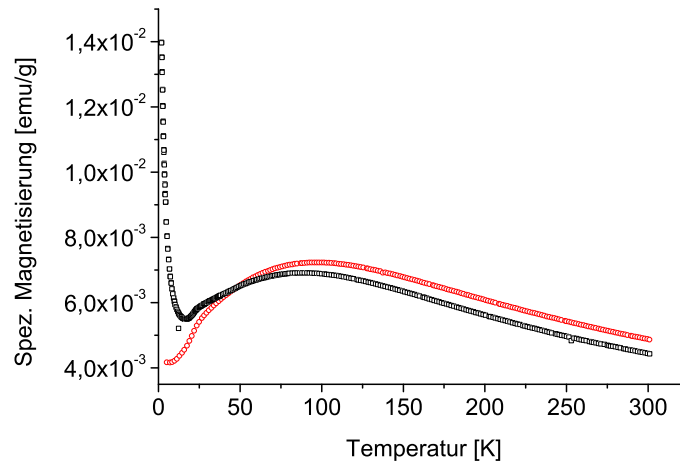


Abbildung 9.8: Verlauf der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Temperatur für  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Proben mit  $\langle x \rangle = 0,35$  bei 1 kOe. Rote Kreise: Pechini-Probe, die nach der Kalzinierung schnell an Luft abgekühlt wurde. Schwarze Kästchen: Pechini-Probe, die nach der Kalzinierung innerhalb von 5 Stunden von  $700^\circ$  langsam abgekühlt.

Während die Geschwindigkeit der Abkühlung bei der Probe mit  $\langle x \rangle = 0,25$  nur einen relativ kleinen Unterschied im Verlauf der Magnetisierung über der Temperatur bewirkt, zeigt die langsam abgekühlte Pechini-Probe mit  $\langle x \rangle = 0,35$  ebenfalls einen ausgeprägten Anstieg der Magnetisierung zu tieferen Temperaturen hin, das heißt, dass durch das langsamere Abkühlen auch hier ein Teil der Probe nicht antiferromagnetisch ordnet. In Kapitel 7.4 wird beschrieben wie mit zunehmendem Mo-Gehalt der Anteil der Mo-reichen paramagnetischen Zweitphase  $\gamma\text{-Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$  zunimmt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass das rasche Abkühlen der Proben dem diffusionsgesteuerten Ausscheidungsprozess der paramagnetischen Fremdphase entgegenwirkt und zu höheren Mo-Gehalten verschiebt. In den Magnetisierungsmessungen der antiferromagnetischen Hauptphase zeigen sich schon geringste Mengen einer paramagnetischen Fremdphase durch das beschriebene Ansteigen der

Magnetisierung bei tiefen Temperaturen. Sowohl die im folgenden beschriebenen Magnetisierungsmessungen der Pulverproben als auch die Proben, die für die Neutronen-Pulverdiffraktionsmessungen verwendet werden, sind aus diesem Grund an Luft schnell abgekühlt worden. Das entscheidende am Verlauf der Magnetisierung der Proben der Stöchiometriereihe von  $\langle x \rangle = 0$  bis  $\langle x \rangle = 0,35$  in Abbildung 9.6 ist ihre ausgeprägte Steigungsänderung bei etwa 20 bis 25 K. Der Punkt der größten Steigung der Magnetisierung über der Temperatur wird mit der Néel-Temperatur, bei der die Probe dreidimensional magnetisch ordnet, gleichgesetzt (siehe auch Kapitel 9.2). Bei dem Randglied  $\text{CuWO}_4$  stimmt die so aus der Magnetisierungsmessung bestimmte Néel-Temperatur  $T_N^{\text{Magn.}} = 23(1)$  K relativ gut mit der aus dem Verschwinden der EPR-Linie bestimmten  $T_N^{\text{EPR}} = 24(1)$  K überein. Abbildung 9.9 stellt die aus den Magnetisierungsmessungen ermittelten Néel-Temperaturen der

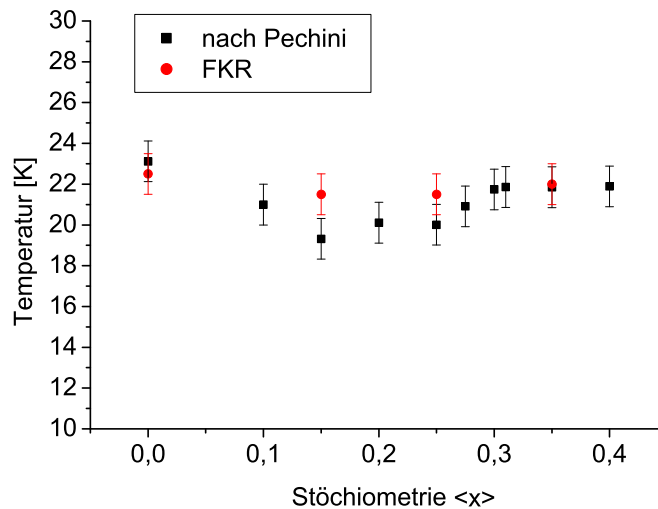


Abbildung 9.9: Verlauf der Néel-Temperatur, bestimmt als Temperatur der stärksten Steigung der Magnetisierung gegen die Temperatur, im Stöchiometriebereich zwischen  $\langle x \rangle = 0$  und  $\langle x \rangle = 0,4$ .

Pechini-Proben als Funktion des Stöchiometrie von  $\langle x \rangle = 0$  bis  $\langle x \rangle = 0,4$  dar. Für höhere Mo-Gehalte ist durch das Auftreten der  $\gamma$ - $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$  Phase der Mo-Gehalt der Wolframitphase nicht genau bestimmbar. Die Néel-Temperatur bleibt im gesamten dargestellten Stöchiometriebereich über 18 K und es ist unter Berücksichtigung der Fehler keine Diskontinuität des Verlaufes ausgebildet. Abbildung 9.10 stellt die Curie-Konstante  $\theta$ , die aus einem

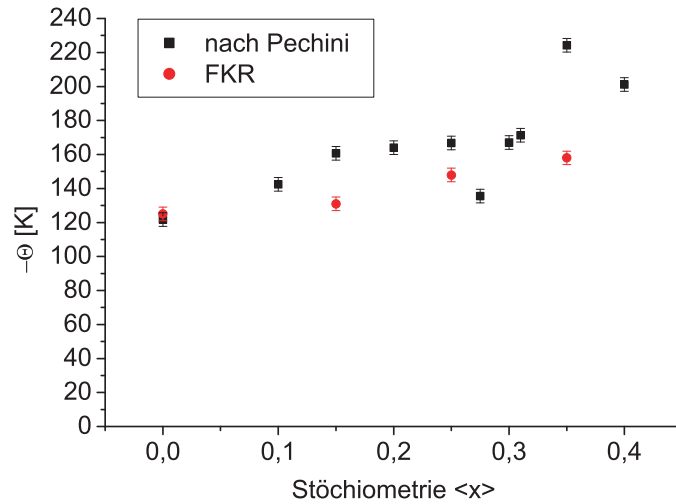


Abbildung 9.10: Verlauf der Curie-Temperatur  $\theta$ , bestimmt aus einem Curie-Weiss-Fit im Temperaturbereich zwischen 150 und 300 K, für den Stöchiometriebereich zwischen  $\langle x \rangle = 0$  und  $\langle x \rangle = 0,4$ .

Curie-Weiss-Fit von 150 bis 300 K bestimmt wird, über der Stöchiometrie dar. Ihr Anstieg bedeutet eine stärkere antiferromagnetische Kopplung mit steigendem Mo-Gehalt, was sich experimentell auch in der dadurch erhöhten Néel-Temperatur von  $T_N^{\text{Magn.}} = 32(1)[14]$  für  $\langle x \rangle = 1$  widerspiegelt. In Tabelle 9.3 sind die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen der Pechini-Proben (schnell abgekühlt) und der FKR-Proben (langsam abgekühlt) gegenübergestellt.



Herstellungsart	$\langle x \rangle$	$\mu(\mu_B)$	$\Theta$ (K)	$T_N$ (K)
FKR	0,00	2,20	-125,5	22,5(1,0)
Pechini		2,10	-122	23,1(1,0)
FKR	0,15	2,03	-131,5	21,5(1,0)
Pechini		1,86	-161	19,3(1,0)
FKR	0,25	2,10	-148	21,5(1,0)
Pechini		2,23	-167	20,0(1,0)
FKR	0,35	2,04	-158,5	22,0(1,0)
Pechini		2,4	-224	21,85(1,0)
FKR	1,00	2,20	-256,5	32,0(1,0)

Tabelle 9.3: Gegenüberstellung der Ergebnisse des Curie-Weiss-Fits an die Magnetisierungsmessungen der Pechini-Proben (schnell abgekühlt) und der FKR-Proben (langsam abgekühlt).

Innerhalb des in Kapitel 2.2 vorgestellten Modells bilden die starken Super-Superaustauschpfade und der  $J_1(A)$ -Superaustauschpfad in beiden Randgliedern 2D-AFM-Schichten aus. Vor allem die starken Super-Superaustauschpfade bestimmen die magnetischen Hochtemperatureigenschaften, sprich  $\theta$ . Sie variieren zwar in ihrer Stärke je nach Mo-Gehalt, bleiben auf der anderen Seite aber im gesamten stöchiometrischen Bereich stark antiferromagnetisch, und es können aus dem  $\theta$ -x-Verlauf keine Rückschlüsse auf Änderungen von Strukturdetails gezogen werden, da viele Austauschpfade eine Rolle spielen. Die Néel-Temperatur, bei der eine dreidimensional langreichweitige Ordnung einsetzt, wird dagegen hauptsächlich von der Stärke des Kopplungspfades  $J_1(B)$  bestimmt, der die 2D-AFM-Schichten untereinander koppelt [25]. Dessen Austauschwechselwirkung ändert sich von Randglied zu Randglied qualitativ von ferromagnetisch zu antiferromagnetisch. Der Verlauf der Néel-Temperatur besitzt insofern hinsichtlich der Magnetismus-

Struktur-Korrelation in diesem System mehr Informationsgehalt. Die Interpretation der hier vorgestellten Ergebnisse erfolgt in Kapitel 12.

## 9.2 Magnetisierungsmessungen an den Einkristallen

Mittels chemischem Transport konnten erstmals  $\text{Cu}(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x})\text{O}_4$ -Mischkristalle ausreichender Größe synthetisiert werden, um sie hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisieren zu können. Allerdings zeigen die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung dieser Einkristalle aus Kapitel 7, dass diese deutlich ausgeprägte Mo-Verteilungsinhomogenitäten aufweisen, so dass die Magnetisierungsmessungen nicht auf einen bestimmten Molybdänanteil bezogen werden können und deshalb auch nicht spezifisch, in Form einer Massennormierung, angegeben werden. Die Auswertung der Messdaten kann nur qualitativ erfolgen. Abbildung 9.11 zeigt die Magnetisierungsmessungen des Mischkristalls „EK 36“ (Masse = 3,6 mg) als Funktion der Temperatur bei einem angelegten magnetischen Feld von 5 kOe (entspricht 0,5 T). Eine Charakterisierung dieses Kristalls hinsichtlich der Mo/W-Verteilung ist auf Seite 82 wiedergegeben. Die ausgebildeten Flächen des Kristalls konnten röntgenographisch (Einkristalldiffraktometer XCalibur mit Flächendetektor) indiziert werden und die Magnetisierungsmessungen erfolgten u.a. senkrecht zu den ausgebildeten Flächen (100), (010) und (001). Die Messung entlang der leichten magnetischen Richtung, entlang derer die kollinear orientierten magnetischen Momente orientiert sind und die mit der Jahn-Teller-verlängerten Achse zusammenfällt, erfordert aufgrund der allgemeinen kristallographischen Ausrichtung der Spinrichtung ( $S_x = 0,390$ ;  $S_y = 0,410$ ;  $S_z = -0,270$ ) einen hohen präparativen Aufwand bezüglich der Kristalljustage und kann nur mit einem abgeschätzten Fehler bis etwa  $10^\circ$  erfolgen. Qualitativ äußern sich die unterschiedlichen Kristallorientierungen senkrecht zu den Hauptflächen kaum im temperaturabhängigen Verlauf der Magnetisierung, ganz analog zu den Magnetisierungsmessungen des Randglic-

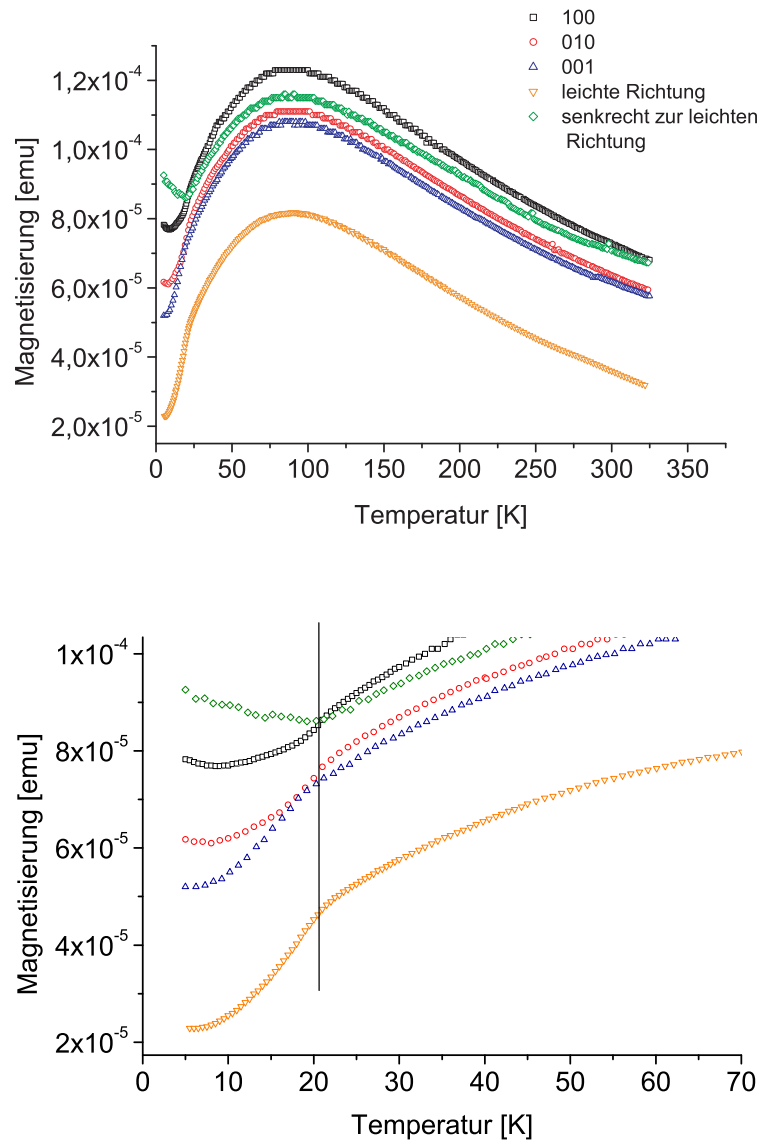


Abbildung 9.11: SQUID-Magnetisierungsmessung als Funktion der Temperatur für verschiedene ausgezeichnete kristallographische Richtungen des Mischkristalls „EK 36“ (Masse = 3,6 mg). Das H-Feld beträgt 5 kOe. Unten ist ein vergrößerter Bereich bei tiefen Temperaturen dargestellt.

des  $\text{CuWO}_4$  [13] entlang der Hauptkristallachsen. Deutlicher ausgeprägt ist dagegen der unterschiedliche Verlauf der Magnetisierung parallel und senkrecht zur ausgezeichneten, leichten Magnetisierungsrichtung, der typischerweise für parallele Orientierung zu höheren Temperaturen hin ansteigend ist, während er für senkrechte Orientierung konstant verläuft bis beide ab der Néel-Temperatur gleichverlaufend sind [40]. In Abbildung 9.12 ist ebenfalls die Magnetisierung als Funktion der Temperatur für den Mischkristall „EK Scheibe“ dargestellt. Der Mo-Gehalt konnte aus einigen Bruchstücken des Kristalls zu etwa 20 % bestimmt werden. Die ESMA-Ergebnisse zeigen aber, dass aus der Konzentration oberflächennaher Bereiche nicht auf den tatsächlichen Konzentrationsverlauf im Volumen geschlossen werden kann. Die Messung wurde für eine Reihe von außen angelegter magnetischer Feldstärken von 10 bis 60 kOe (entspricht 1 bis 6 Tesla) entlang der leichten magnetischen Richtung durchgeführt. Die aus dem Maximum der Steigung der Magnetisierung bestimmte Néel-Temperatur zeigt keine erkennbare Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bis 60 kOe. Zwischen 50 und 60 kOe kommt es zu einem feldinduzierten magnetischen Spin-Flop-Übergang [41], bei dem die magnetische Spinrichtung von der leichten Richtung zu einer Richtung senkrecht dazu umklappt, weshalb der temperaturabhängige Verlauf dem der Messung zu Abbildung 9.11 senkrecht zur leichten Richtung gleicht (siehe auch weiter unten). Einflussnehmend auf diesen Übergang sind vor allem die stärksten antiferromagnetischen Kopplungen, deren Stärke wenig von der Mo/W-Substitution abhängen, so dass hier die Messungen von Kristallen, die hinsichtlich des Mo-Gehalts im wesentlichen undefiniert sind, gleiches Verhalten zeigen.

Im folgenden werden die Magnetisierungsmessungen des Mischkristalls „EK 300“ präsentiert. An diesem Kristall wurden ebenfalls Wärmekapazitätsmes-

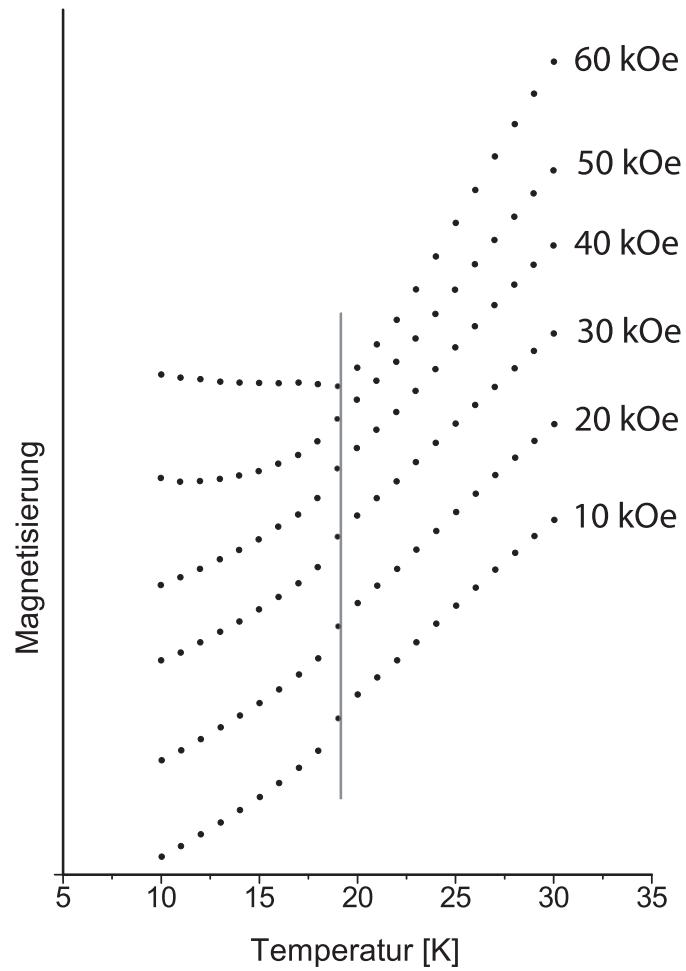


Abbildung 9.12: SQUID-Magnetisierungsmessung als Funktion der Temperatur entlang der leichten magnetischen Richtung des Mischkristalls „EK Scheibe“. Das H-Feld wurde von 10 kOe (1 T) in 10 kOe-Schritten bis 60 kOe (6 T) variiert.

sungen (weiter unten) und Neutronen-Laue-Diffraktionsmessungen (Kapitel 10.2) durchgeführt, so dass die Ergebnisse zueinander in Bezug gesetzt werden können. Der Mo-Gehalt konnte aus einigen Bruchstücken des Kristalls zu etwa 20 bis 30 % bestimmt werden. Bei einer von außen angelegten magnetischen Feldstärke von 1 kOe (0,1 T) ergibt sich der in Abbildung 9.13 wiedergegebene Verlauf der Magnetisierung gegenüber der Temperatur. Der

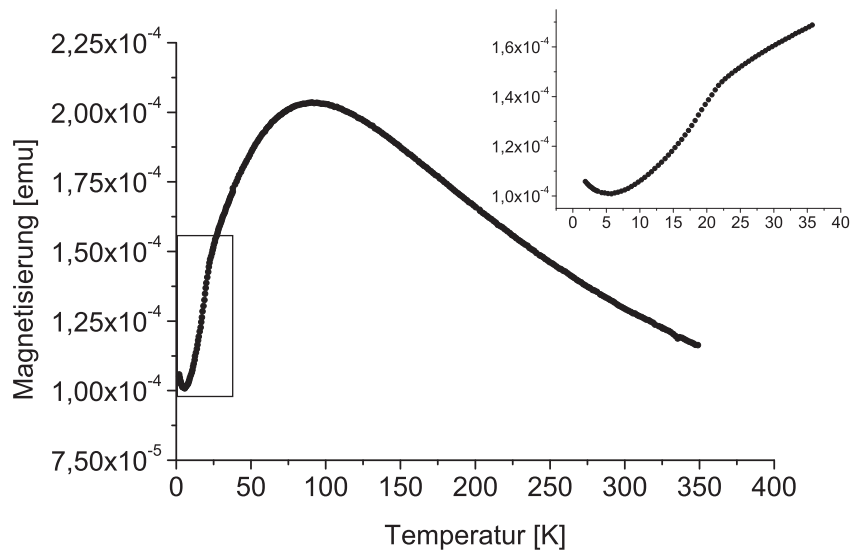


Abbildung 9.13: Temperaturscan entlang der leichten magnetischen Richtung des Mischkristalls „EK 300“ bei einer gesetzten magnetischen Feldstärke von 1 kOe.

Verlauf gleicht dem des Randgliedes  $\text{CuWO}_4$  mit dem Unterschied, dass hier die Néel-Temperatur aus dem Maximum der Steigung  $dM/dT$  zu etwa 19 bis 21 K bestimmt wird. Die stärkste Änderung der Magnetisierung mit der Temperatur wird analog zum Randglied einem magnetischen Phasenübergang zugeschrieben, bei dem sich eine dreidimensionale langreichweitige antiferromagnetische Ordnung ausbildet. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als sich in den weiter unten beschriebenen Neutronen-Laue-Diffraktionsmessungen herausstellen wird, dass dieser Mischkristall keine der von den Randgliedern

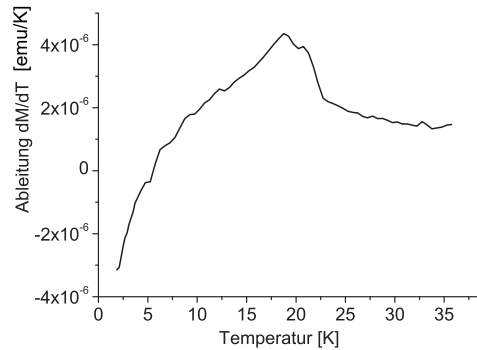


Abbildung 9.14: Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur. Die Temperatur, für die die Ableitung maximal ist, wird als Néel-Temperatur angenommen.

bekannten magnetischen Strukturen ausbildet, obwohl der Verlauf der Magnetisierung mit der Temperatur dem des Randgliedes sehr ähnlich ist. Abbildung 9.15 zeigt für die Auswahl der Temperaturen 5, 13, 19 und 25 K magnetische Feldscans von -2,5 kOe bis 65 kOe in 2,5 kOe-Schritten entlang der leichten magnetischen Richtung. Zwischen 50 und 60 kOe (5 und 6 T) kommt es bei Temperaturen unter 19 K zu einem Spin-Flop-Übergang. Die magnetische Suszeptibilität erhöht sich bei 5 K durch den Übergang etwa um den Faktor 1,4. Allerdings ist die setzbare magnetische Feldstärke geräte-technisch auf 65 kOe beschränkt, so dass nicht der gesamte Übergangsbereich messbar ist und keine volle quantitative Auswertung in Form eines analytischen Fits an die Messdaten durchführbar ist. Stattdessen ist in Abbildung 9.16 für eine Reihe von Temperaturen die Differenz der Magnetisierung und dem jeweiligen linearen Fit an die Daten von 0 bis 30 kOe aufgetragen. Wie bereits erwähnt, zeigt die Néel-Temperatur eine geringe Feldabhängigkeit innerhalb des messtechnisch zugänglichen Bereichs, weshalb etwa oberhalb der für diesen Kristall gefundenen Néel-Temperatur zwischen 19 und 21 K eine vom H-Feld unabhängige und lineare Suszeptibilität existiert. Auch im Verlauf der Wärmekapazität  $C_p = T(\frac{\delta S}{\delta T})_p$  über der Temperatur äußert sich



der magnetische Ordnungsvorgang in einer Unstetigkeit in Form eines  $\lambda$ -Peaks bei der Néel-Temperatur. Abzüglich eines für den Gitteranteil gemäß einem  $\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ -Gesetz verlaufenden Anteils der Wärmekapazität, weist der magnetische Anteil des Mischkristalls „EK 300“ den in Abbildung 9.17 (Mitte) dargestellten temperaturabhängigen Verlauf auf, der untypisch verbreitert ist und ebenfalls auf eine Übergangstemperatur zwischen 19 und 21 K schließen lässt. Die Ursache der Verbreiterung ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Mo/W-Inhomogenität des Kristalles zurückzuführen (siehe auch Kapitel 12).

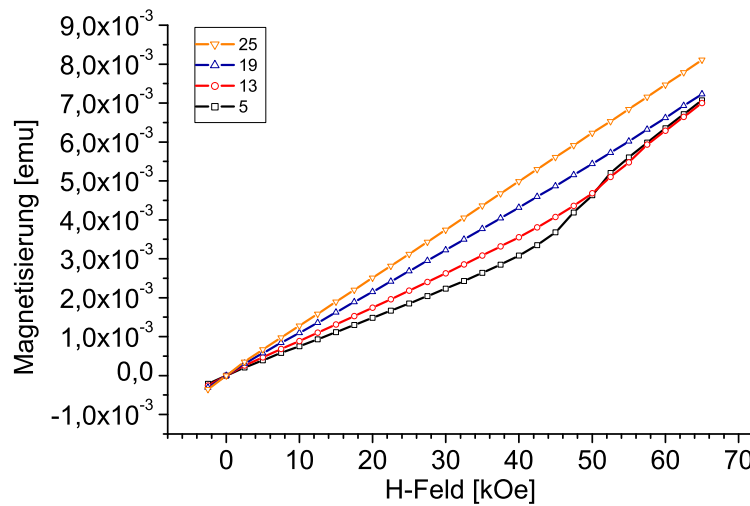


Abbildung 9.15: Feldscans für eine Auswahl von Temperaturen entlang der leichten Magnetisierungsrichtung des Mischkristalls „EK 300“.

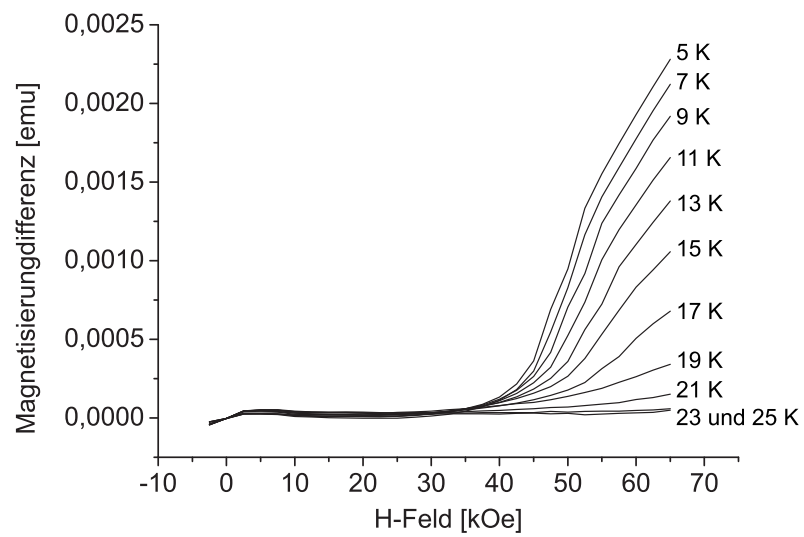


Abbildung 9.16: Differenz der Magnetisierung und dem jeweiligen linearen Fit an die Daten von 0 bis 30 kOe des Mischkristalls „EK 300“.

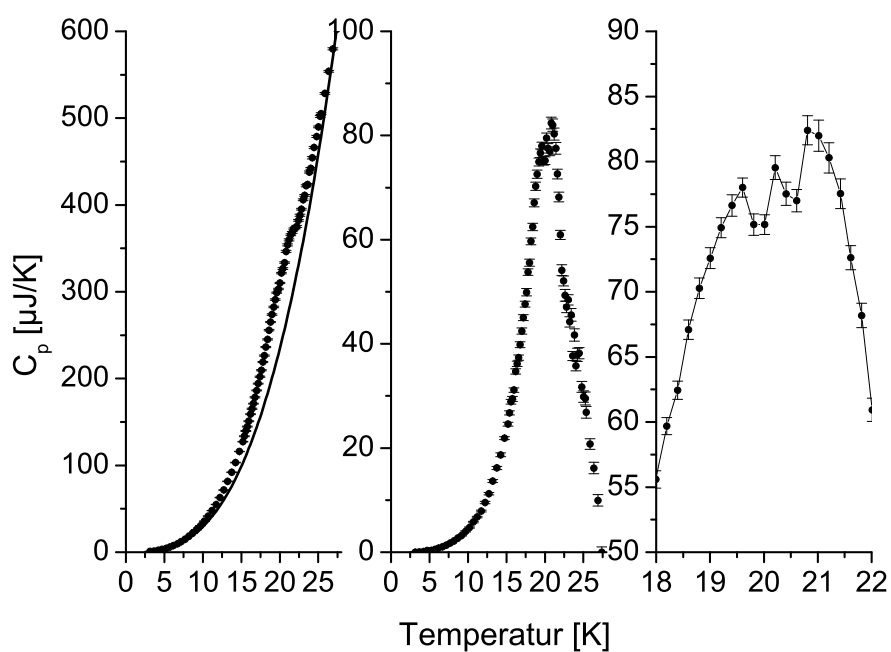


Abbildung 9.17: Verlauf der Wärmekapazität  $C_p$  des Mischkristalls „EK 300“ bei tiefen Temperaturen. Links: Wärmekapazität mit y-Fehlerbalken und  $(\frac{T}{\theta})^3$ -Fit (Linie). Mitte: Differenz aus Wärmekapazität und  $(\frac{T}{\theta})^3$ -Fit. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der mittleren Auftragung.

